第5章　工業的製法

第8講　アンモニアソーダ法・バイヤー法

1　工業的製法

無機化合物を工業的に大量生産するとき，安全性やコストなどを考え，実験室では起こせない反応などを利用する。その素晴らしい方法は，素人がその場で思いつくようなものではなく，きちんと勉強したかどうかが問われることになる。

工業的製法の流れをすらすら言えるようになろう。

⑴　Na_2CO_3　アンモニアソーダ法（ソルベー法）

$$2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

この化学変化を利用してNa_2CO_3をつくるのが，アンモニアソーダ法である。

しかし，NaClと$CaCO_3$は直接反応しないため，以下のような経路（遠回り）でこの反応を進行させていく。

(1)　$NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$

(2)　$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$

(3)　$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

(4)　$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$

(5)　$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$

(1)×２＋(2)＋(3)＋(4)＋(5)により冒頭の全体の式が得られる。

※塩の溶解度　（g/H_2O 100g）

$NaHCO_3$	9.4
NH_4Cl	37.5
NaCl	35.9
Na_2CO_3	22.5
NH_4HCO_3	19.9

⑵ Al　バイヤー法・ホールエルー法

Alはボーキサイトから純度の高い酸化アルミニウムを取り出し(⇒(i)バイヤー法)，それを融解塩電解(⇒(ii)ホールエルー法)することにより得る。

(i)　バイヤー法

・ボーキサイトに濃NaOHaqを加えて溶解させる。
　⇒不純物のFe_2O_3やSiO_2は溶解しないため，ここで取り除かれる。
・水を加える，または二酸化炭素を吸収させることにより，$Al(OH)_3$を沈殿させる。
・取り出した$Al(OH)_3$を加熱し，純度の高いAl_2O_3(アルミナ)を得る。

(ii)　ホールエルー法

両極に炭素電極を用いて，酸化アルミニウムの融解液を電気分解する。酸化アルミニウムの融点は約2000℃と高いため，融点降下剤として氷晶石$Na_3[AlF_6]$を用いて融解させる。

(＋) $C + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4e^-$

$C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2e^-$

(－) $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

⇒陽極で酸素が発生しないことに注意しよう。

第8講　演習問題

1　次の文章を読み，以下の問に答えよ。

炭酸ナトリウムは次に示す4つの工程により工業的に作られている。

工程1.　塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアと二酸化炭素を吹き込むと，炭酸水素ナトリウムと塩化アンモニウムが生成する。

$NaCl + H_2O + NH_3 + CO_2 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$　(i)

工程2.　水への溶解度が比較的小さい炭酸水素ナトリウムは沈殿する。この沈殿を集めて加熱することにより分解し，炭酸ナトリウムが得られる。

$(\ a\ )NaHCO_3 \longrightarrow (\ b\ )Na_2CO_3 + (\ c\ )CO_2 + H_2O$　(ii)

工程3.　工程1で得られた塩化アンモニウムは水酸化カルシウムを反応させると，アンモニアが発生し，工程1で再利用される。

$(\ d\ )NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + (\ e\ )NH_3 + (\ f\ )H_2O$　(iii)

工程4.　工程3で用いる水酸化カルシウムは，炭酸カルシウムを燃焼させて酸化カルシウムとした後，水と反応させて作られる。

$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$　(iv)

$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$　(v)

このように，炭酸ナトリウムは塩化ナトリウムと炭酸カルシウムを原料にして，非常に効率よく生産することができる。

(1)　反応(ii)および(iii)の(　a　)～(　f　)にあてはまる係数を答えよ。

(2)　工程1～4の反応を一つの化学反応式で表せ。

(3)　この製造工程で5.85 kgの塩化ナトリウム(式量58.5)を用いた場合，100％の効率で炭酸ナトリウムが得られるとすると，必要な炭酸カルシウム(式量100)は何kgか。また，このとき得られる炭酸ナトリウム(式量106)は何kgか。

2　次の文章を読み，以下の各問いに答えよ。

アルミニウムは第(　A　)族に属する典型元素で，原子は(　B　)個の価電子をもち，(　C　)価の陽イオンになりやすい。化合物として地殻中に豊富に存在するが，単体として産出することはない。アルミニウムの単体は軽くて柔らかい金属で，鉱石の(　D　)を水酸化ナトリウムで処理し，酸化アルミニウムをつくった後，氷晶石とともに融解塩電解して製造される。単体は常温では水と反応しないが，①高温の水蒸気や酸，強塩基とは反応して気体を発生して溶ける。アルミニウムに少量の銅やマグネシウムなどを添加した合金は(　E　)とよばれ，軽くて丈夫な特長を活かして航空機のボディーなどに利用されている。硫酸アルミニウムと硫酸カリウムとの混合水溶液を濃縮すると(　F　)の結晶が得られる。アルミニウムを空気中に放置しても，表面に酸化皮膜を生じるだけで錆びることはない。このような状態を(　G　)という。電解により人工的に緻密な酸化皮膜をつけた製品は(　H　)とよばれる。

(1)　文中の空欄(　A　)～(　H　)を適切な語句または数値で埋め文章を完成させよ。

(2)　地殻中に重量比でアルミニウムより豊富に存在する元素を，次の中から2つ選び記号で答えよ。

(a)　水素　　(b)　炭素　　(c)　窒素　　(d)　酸素　　(e)　ケイ素　　(f)　鉄

(3)　文中の下線部①で示した，(a)高温水蒸気，(b)酸，(c)強塩基との反応により発生する気体は，それぞれ何か。

第8講　確認テスト

1　図1に示す$NaCl$からNa_2CO_3を合成する方法について，

［ 1 ］，［ 2 ］に当てはまる操作として最も適当なものを，下の①～⑤のうちから一つずつ選べ。ただし，同じものを選んでもよい。

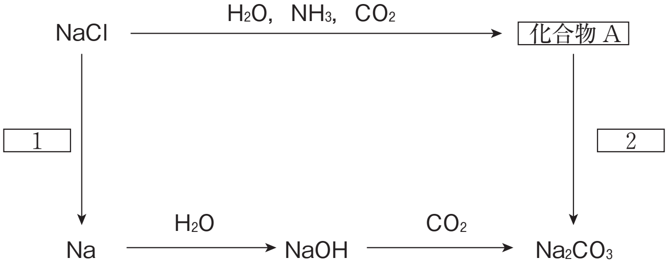

図1

① 水溶液にして電気分解する。
② 高温で融解して電気分解する。
③ 加熱する。
④ 水を加える。
⑤ 二酸化炭素を通じる。

＜Note＞

第8講　演習問題

1
(1) a　2　b　1　c　1　d　2　e　2　f　2
(2) $2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$
(3) 炭酸カルシウム：5.0kg　炭酸ナトリウム：5.3kg

2
(1) A　13　B　3　C　3　D　ボーキサイト　E　ジュラルミン
F　ミョウバン　G　不動態　H　アルマイト
(2) (d), (e)
(3) (a)　水素　(b)　水素　(c)　水素

第8講　確認テスト

1　1　②　　2　③

【解説】

1　電気分解(理論編の第25講)で確認した融解塩電解である。

2　アンモニアソーダ法で炭酸水素ナトリウムから炭酸ナトリウムを得る過程である。